

TRIPHENYLAMINE-CONTAINING POLYETHER KETONE, PREPARATION THEREOF, AND ORGANIC EL DEVICE USING THE SAME

Publication number: JP9255774

Publication date: 1997-09-30

Inventor: KIDO JUNJI; FUKUOKA NAOHIKO

Applicant: KEMIPURO KASEI KK

Classification:

- International: **C08G65/40; C09K11/06; H05B33/00; H05B33/14; H05B33/22; C08G65/00; C09K11/06; H05B33/00; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/14; H05B33/22; C08G65/40; C09K11/06; H05B33/00**

- european:

Application number: JP19960094819 19960325

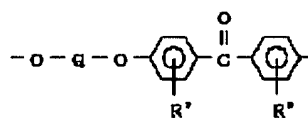
Priority number(s): JP19960094819 19960325

Report a data error here

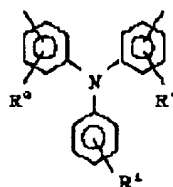
Abstract of JP9255774

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an org. EL device which can function as an electron transfer layer before and after photocrosslinking by using a specified photocrosslinkable triphenylamine-contg. polyether ketone (A) as an org. EL device.

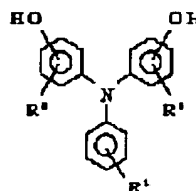
SOLUTION: The component (A) has a structure represented by formula I [Q represents a triphenylamine-contg. group comprising formula II (wherein R<1> to R<3> and R<7> to R<8> represent H, an alkyl, an alkoxy, a dialkylamino, phenyl, diphenylamino or a halogen)] and has a wt. average mol.wt. of 1,000 to 1,000,000. This is prepd. as follows. A triphenylamine-contg. diol represented by formula III (where R<1> to R<3> are as defined above in connection with formula II) is condensed with a halogenated diphenyl ketone represented by formula IV (wherein X represents a halogen; and R<7> to R<8> are as defined above in connection with formula I) to prepare the component (A). The condensation is conducted by adding KCO₃ and dimethylacetamide to both the compds. and stirring the mixture in a nitrogen atmosphere at about 140 deg.C for about 24hr. After the reaction, the reaction mixture is neutralized with acetic acid followed by purification of the product.



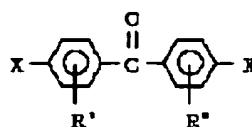
I



II



III



IV

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255774

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/40	N Q W		C 0 8 G 65/40	N Q W
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/00			H 0 5 B 33/00	
// H 0 5 B 33/14			33/14	
33/22			33/22	

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-94819

(22) 出願日 平成8年(1996)3月25日

(71) 出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 福岡 直彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン、その製法およびそれを用いた有機EL素子

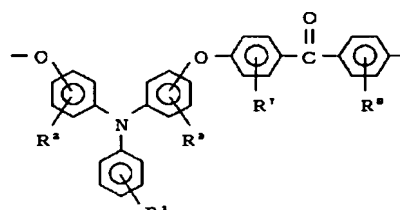
(57) 【要約】

法およびそれを用いた有機EL素子の提供。

【課題】 光照射により架橋し、不溶化することのできる新規なホール輸送性ポリマー、その光架橋物、その製

【解決手段】 下記式〔2〕

【化1】



.....〔2〕

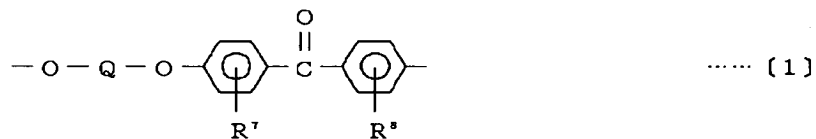
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つはアル

キル基である)で示される重量平均分子量1,000~1,000,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン、その光架橋物、その製法およびそれを用いた有機EL素子。

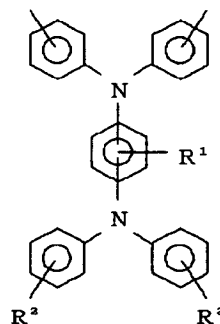
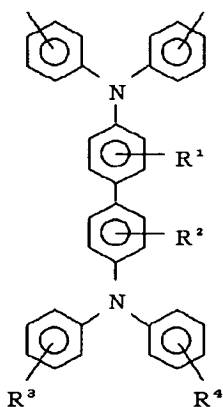
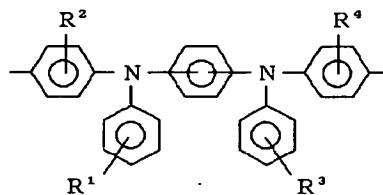
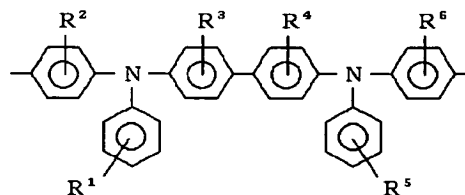
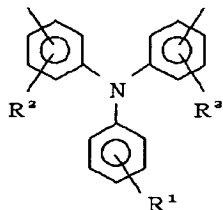
【特許請求の範囲】

【化1】

【請求項1】 下記式〔1〕



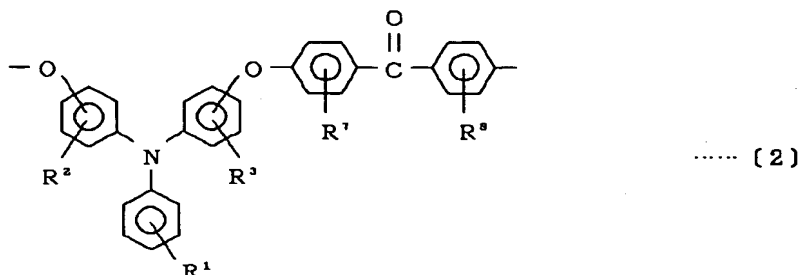
(式中、Qは



よりなる群から選ばれたトリフェニルアミン含有基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、かつ、存在する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 のうち少なくとも1つはアルキル基である)で示される重量平均分子量1,000~1,000,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン。

【請求項2】 下記式〔2〕

【化2】



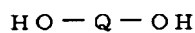
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つはアルキル基である) で示される重量平均分子量1,000～

1,000,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン。

【請求項3】 請求項1または2記載の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの光架橋物。

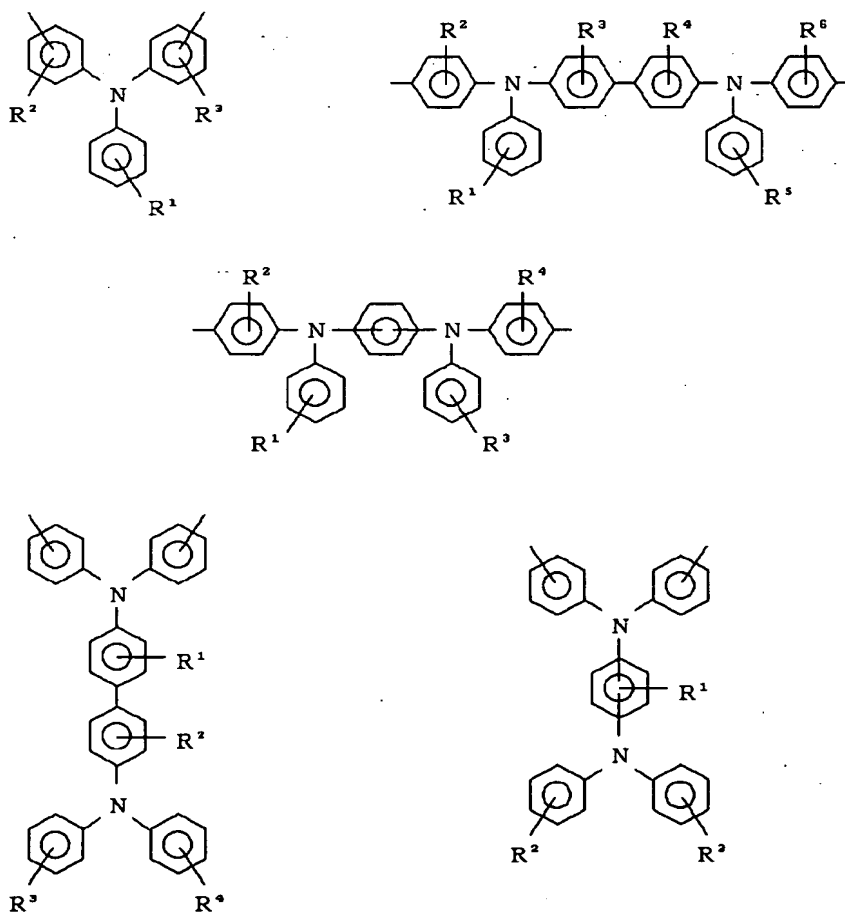
【請求項4】 下記一般式〔3〕

【化3】



..... (3)

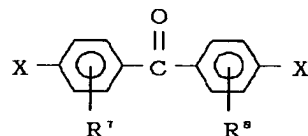
(式中、Qは



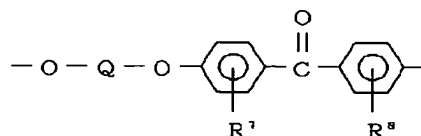
よりなる群から選ばれたトリフェニルアミン含有基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素、アル

キル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基お

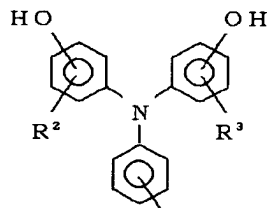
よびハロゲン基よりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるトリフェニルアミン含有ジオール類と下



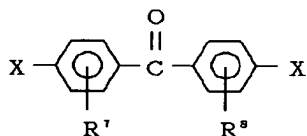
(式中、Xはハロゲンであり、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基である)で示されるハロゲン化ジフェニルケトンとを{たゞし、一



(式中、Qは前記と同じであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基であり、かつ、存在している R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲ



(式中、Xはハロゲンであり、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基である)で示されるハロゲン化ジフェニルケトンとを{たゞし、一

記一般式〔4〕

【化4】

……〔4〕

般式〔3〕および〔4〕において存在している R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つはアルキル基である}縮合させることを特徴とする下記式〔1〕

【化5】

……〔1〕

なくとも1つはアルキル基である)で示される重量平均分子量1,000~1,000,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの製法。

【請求項5】 下記一般式〔5〕

【化6】

……〔5〕

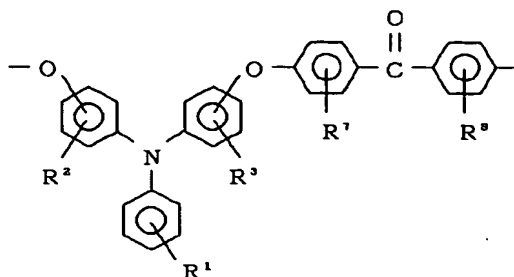
ンよりなる群から選ばれた基である)で示されるトリフェニルアミン含有ジオール類と下記一般式〔4〕

【化7】

……〔4〕

般式〔4〕および〔5〕における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つはアルキル基である}縮合させることを特徴とする下記式〔2〕

【化8】



..... (2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つはアルキル基である)で示される重量平均分子量1,000~1,000,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン製の製法。

【請求項6】 正孔輸送層に請求項1または2記載の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンまたは請求項3記載の光架橋物を用いたことを特徴とする有機EL素子。

【請求項7】 請求項1または2記載の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンまたは請求項3記載の光架橋物を用いた正孔輸送層と電子輸送性発光層を積層した有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン、その製法およびそれを用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来技術】 有機EL素子の発光は、陽極、陰極のそれぞれから注入されたホールと電子が有機層内を移動し、再結合した際に得られる励起エネルギーを発光エネルギーに変換することによって得られる。この種の有機EL素子は、低電圧駆動の面積表示素子を実現するものとして注目されている。素子の高効率化にはキャリア輸送

性の異なる有機層を積層する素子構造が有効であり、正孔輸送層に低分子芳香族アミン、電子輸送性発光層にアルミキレート錯体を用いた素子が報告されている〔C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 51, p. 913 (1987)〕。この素子では10V以下の印加電圧で1000cd/m²の実用化に十分な高輝度を得ている。

【0003】 しかし、低分子有機材料を用いたEL素子においては、電流注入に伴い発生する熱や時間経過等による有機層の結晶化、凝集が素子劣化を引き起こすため、素子の耐久性つまり素子寿命に多大なる影響を与えている。この影響を抑えるため、低分子有機層から結晶性の低い高分子有機層への転換が提案されている。

【0004】 一方、有機EL素子において高効率発光を得るためには、キャリア輸送特性の異なる膜を積層する必要がある。しかし、ポリマー素子の場合、ポリマー層を積層するためには溶解性の異なるポリマーの組み合わせに限られる。

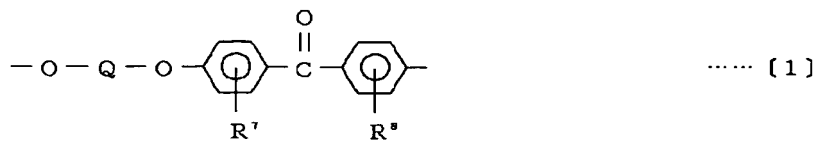
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明の目的は、光照射により架橋し、不溶化することのできる新規なホール輸送性ポリマー、その光架橋物、その製法およびそれを用いた有機EL素子を提供する点にある。

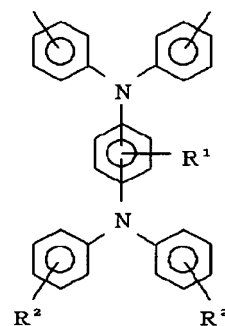
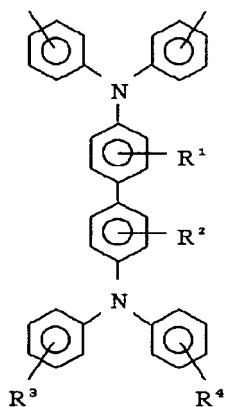
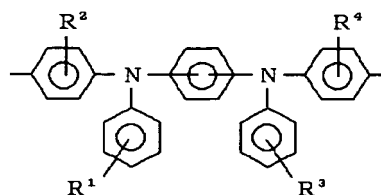
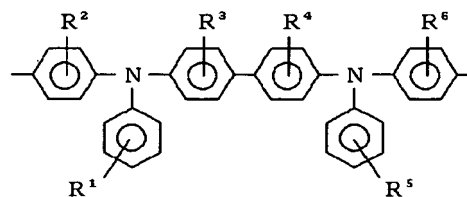
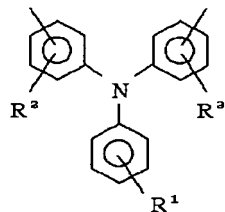
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の第一は、下記式(1)

【化9】



(式中、Qは

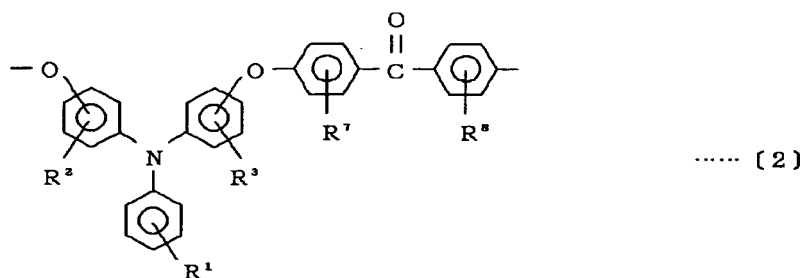


よりなる群から選ばれたトリフェニルアミン含有基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、かつ、存在する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 のうち少なくとも1つはアルキル基で

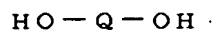
ある)で示される重量平均分子量1,000~1,000,000、好ましくは10,000~300,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンに関する。

【0007】本発明の第二は、下記式〔2〕

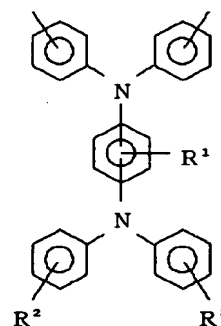
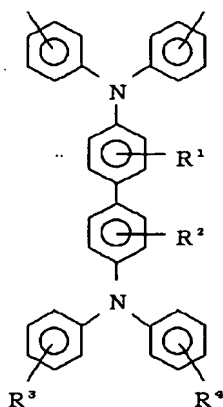
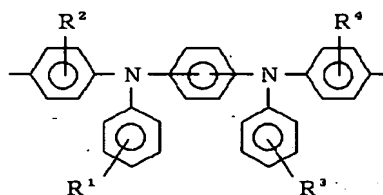
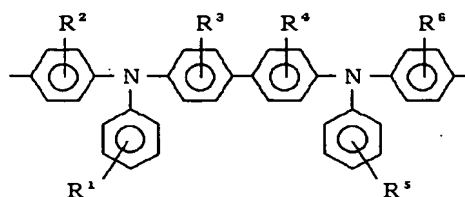
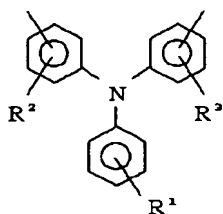
【化10】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つはアルキル基である)で示される重量平均分子量1,000~1,000,000、好ましくは10,000~30



(式中、Qは



よりなる群から選ばれたトリフェニルアミン含有基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基お

0,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンに関する。

【0008】本発明の第三は、請求項1または2記載の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの光架橋物に関する。

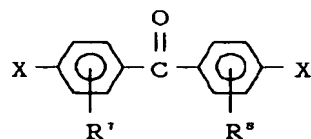
【0009】本発明の第四は、下記一般式〔3〕

【化11】

.....〔3〕

よびハロゲン基よりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるトリフェニルアミン含有ジオール類と下記一般式〔4〕

【化12】

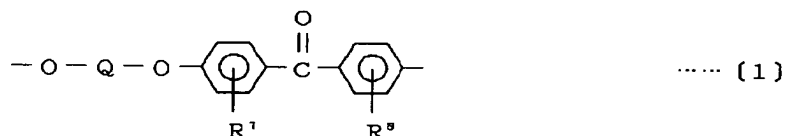


.....〔4〕

(式中、Xはハロゲンであり、 R^7 および R^8 は、水素、

アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換

基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基である)で示されるハロゲン化ジフェニルケトンとを(たゞし、一般式〔3〕および〔4〕において存在しているR¹、



(式中、Qは前記と同じであり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基であり、かつ、存在しているR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸のうちの少

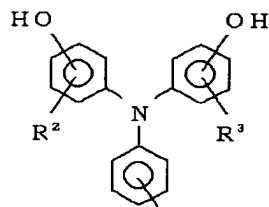
R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸のうちの少なくとも1つはアルキル基である)縮合させることを特徴とする下記式〔1〕

【化13】

なくとも1つはアルキル基である)で示される重量平均分子量1,000~1,000,000、好ましくは10,000~300,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの製法に関する。

【0010】本発明の第五は、下記一般式〔5〕

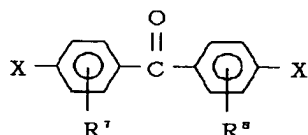
【化14】



(式中、R¹、R²およびR³は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲ

ンよりなる群から選ばれた基である)で示されるトリフェニルアミン含有ジオール類と下記一般式〔4〕

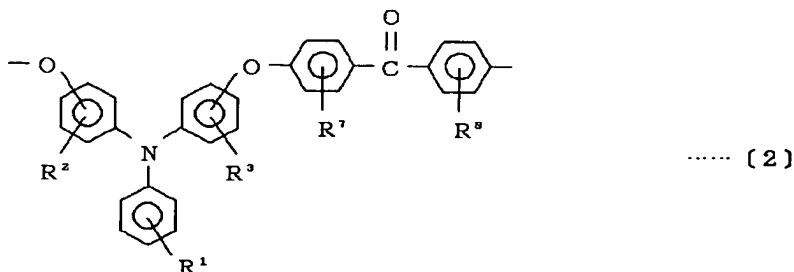
【化15】



(式中、Xはハロゲンであり、R¹およびR⁸は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基である)で示されるハロゲン化ジフェニルケトンとを(たゞし、一

般式〔4〕および〔5〕におけるR¹、R²、R³、R⁷およびR⁸のうちの少なくとも1つはアルキル基である)縮合させることを特徴とする下記式〔2〕

【化16】



(式中、R¹、R²、R³、R⁷およびR⁸は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニルアミノ基およびハロゲンよりなる群から選ばれた基であり、R¹、R²、R³、R⁷およびR⁸のうちの少なくとも1つはアルキル基である)で示される重量平均分子量1,000~

1,000,000、好ましくは10,000~300,000の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの製法に関する。

【0011】本発明の第六は、正孔輸送層に請求項1または2記載の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンまたは請求項3記載の光架橋物を用いたこと

を特徴とする有機EL素子に関する。

【0012】本発明の第七は、請求項1または2記載の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンまたは請求項3記載の光架橋物を用いた正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した有機EL素子に関する。

【0013】なお、結合位置を特定していない結合手は、いずれもその結合位置を限定するものではないが、pの位置がもっとも好ましく、ついでm位のものが好ましい。

【0014】前記アルキル基およびジアルキルアミノ基におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基など直鎖または分岐の任意の炭素数のアルキル基であることができ、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基など任意の炭素数のアルコキシ基であることができ、前記フェニル基は前記アルキル基やアルコキシ基などの置換基をもつこ

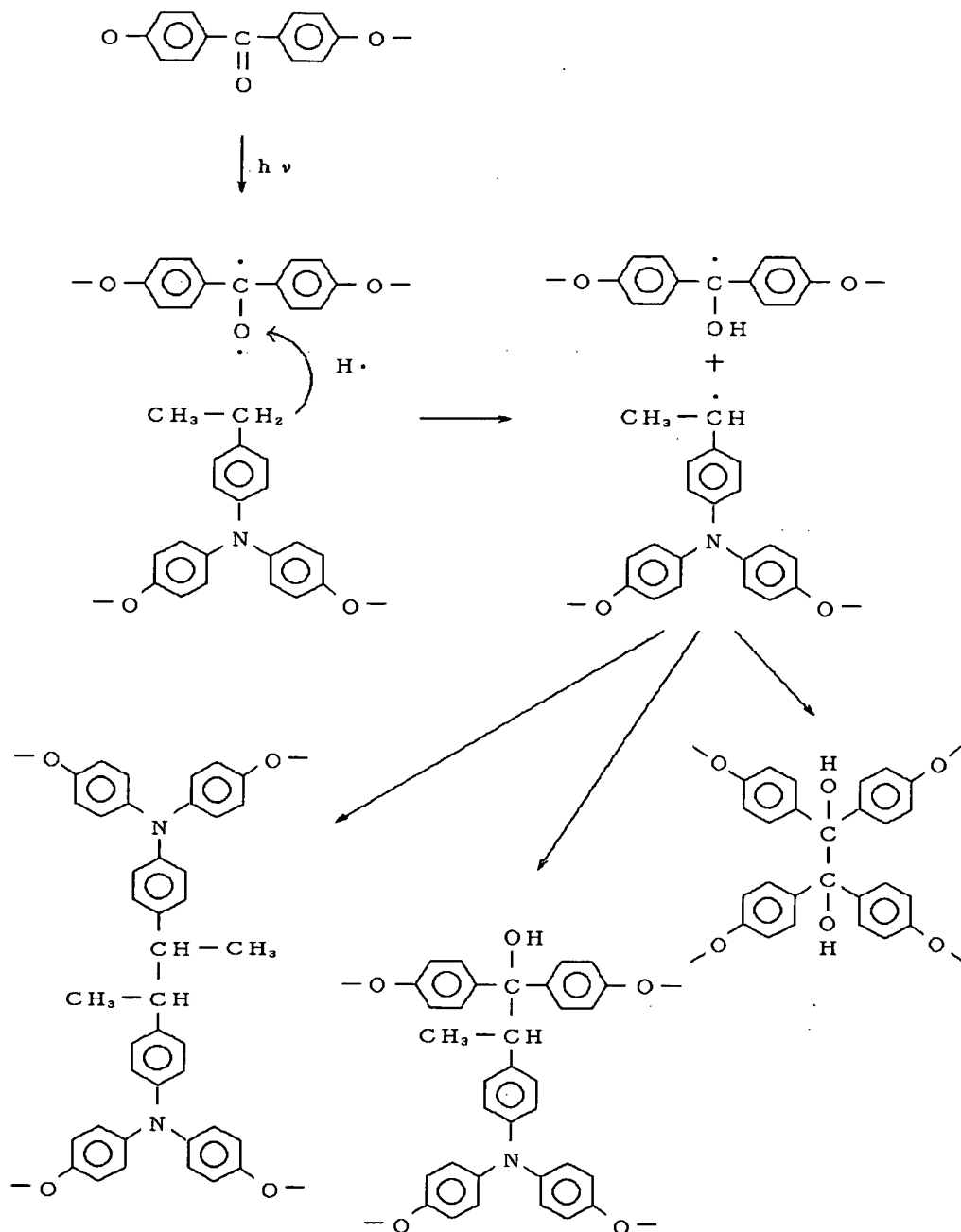
とができる。これらの基はいずれも縮合反応の妨げにならないようなものであれば格別の制限はない。

【0015】本発明の光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの光架橋に関する反応機構は、存在する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの少なくとも1つのアルキル基がつぎのような形で架橋反応に関与しているものと推定される。なお、下記式の説明は R^1 がエチル基の場合について行なう。

【0016】下記反応式に示すように、紫外線照射の初段階で生じたベンゾフェノン上のラジカルが、エチル基から水素原子を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルが二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルとのラジカル-ラジカルカップリング反応、アルコール性炭素ラジカルが二量化のような光架橋が起こっていると考えられる。

【0017】

【化17】

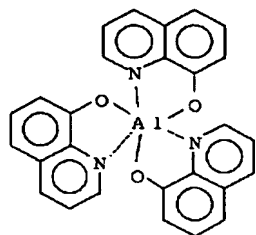


【0018】本発明のトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン光架橋物を正孔輸送層とし、これに電子輸送性発光層を積層することにより、図7に示す二層型有機EL素子を作ることができる。

【0019】前記電子輸送性発光層は電子輸送性発光物質を蒸着法などにより成膜したり、電子輸送性発光物質をバインダーを用いて成膜したり、電子輸送性発光物質が高分子の場合はそのポリマーの特性を利用して溶剤溶液としてスピコートするなどして成膜することができる。

【0020】前記電子輸送性発光物質のうち低分子化合物としては、下記式

【化18】

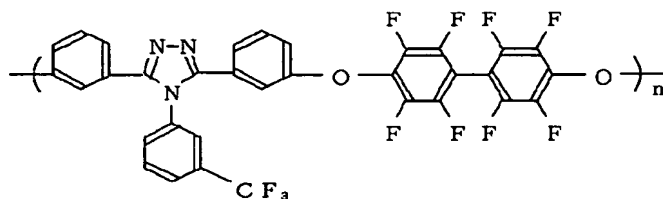
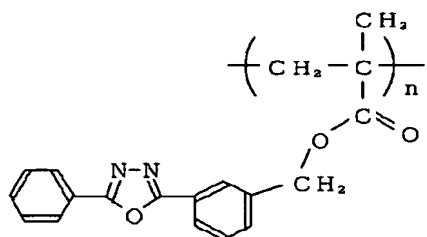
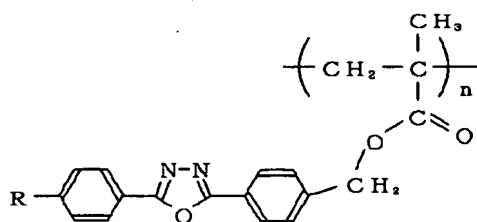


で示されるトリス（８-キノリノラト）アルミニウム（III）錯体（Alq）のほか、２，５-ビス（５-tert-ブチル-２-ベンゾオキサゾリル）-チオフェン（BBOTと略記することがあり、蛍光ピークは４５０nm）、ナイルレッド、１，１，４，４-テトラフェニル-１，３-ブタジエン（TPBと略記することが

あり、蛍光ピークは４３０～４５０nm）、クマリン６、クマリン７、４-（ジシアノメチレン）-２-メチル-６-（p-ジメチルアミノスチリル）-４H-ピラン（PCM1）、２-（４-ビフェニルイル）-５-（４-tert-ブチルフェニル）-１，３，４-オキサジアゾール（PBDと略記することがあり、蛍光ピークは３９０nm）などが挙げられる。

【００２１】また、電子輸送性発光物質のうち、高分子の例としては、下記の式で示されるものを挙げることであり、下記式で示される高分子は、その発光色が青色またはそれより短波長の色のものである。この高分子を使用する場合には、前記低分子の電子輸送性発光物質と併用することもできる。

【化１９】



（前記式中、Rは水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基よりなる群から選ばれた基である）

【００２２】前記バインダーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなどの電子輸送性や正孔輸送性に対して不活性な高分子を使用することができる。

【００２３】本発明における光とは、紫外線、電子線、X線など活性エネルギー線を総称するものである。

【００２４】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。

【００２５】実施例１

その１：ホール輸送性モノマーの合成（下記反応式参照）

（１）トリフェニルアミン誘導体（メトキシ基含有）（TPA-1）の合成

p-エチルアニリン ２．１７g（１７．９mmol）、
４-ヨードアニソール ８．８９g（３８．０mmol）

1)、炭酸カリウム2.72g、銅粉13.6gを窒素雰囲気下230℃で48時間撹拌した。室温まで放冷後、ベンゼンにより生成物を抽出し濾過により銅と炭酸カルシウムを除去後、減圧濃縮して暗褐色の油状物を得た。生成物はベンゼン/四塩化炭素(1:2)混合触媒を展開溶媒としカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。

収率;29.8%、純度;88.3%

【0026】(2)トリフェニルアミン誘導体(ヒドロキシ基)TPA-2の合成

1.78g(5.3mmol)のTPA-1を含むジクロロエタン10mlに1.5mlの三臭化ホウ素を含むジクロロメタン5ml溶液を滴下後、氷水中で1時間撹拌した。反応後、水を加えてホウ素錯体を分解し、ジエチルエーテルで抽出した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて一晚撹拌後、減圧濃縮して白緑色の粗結晶を得た。生成物は酢酸エチル/n-ヘキサン(1:2)混合溶媒を展開溶媒としカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。更に1,2-ジクロロエタンで再結晶を行い、白色針状結晶の目的物を得た。

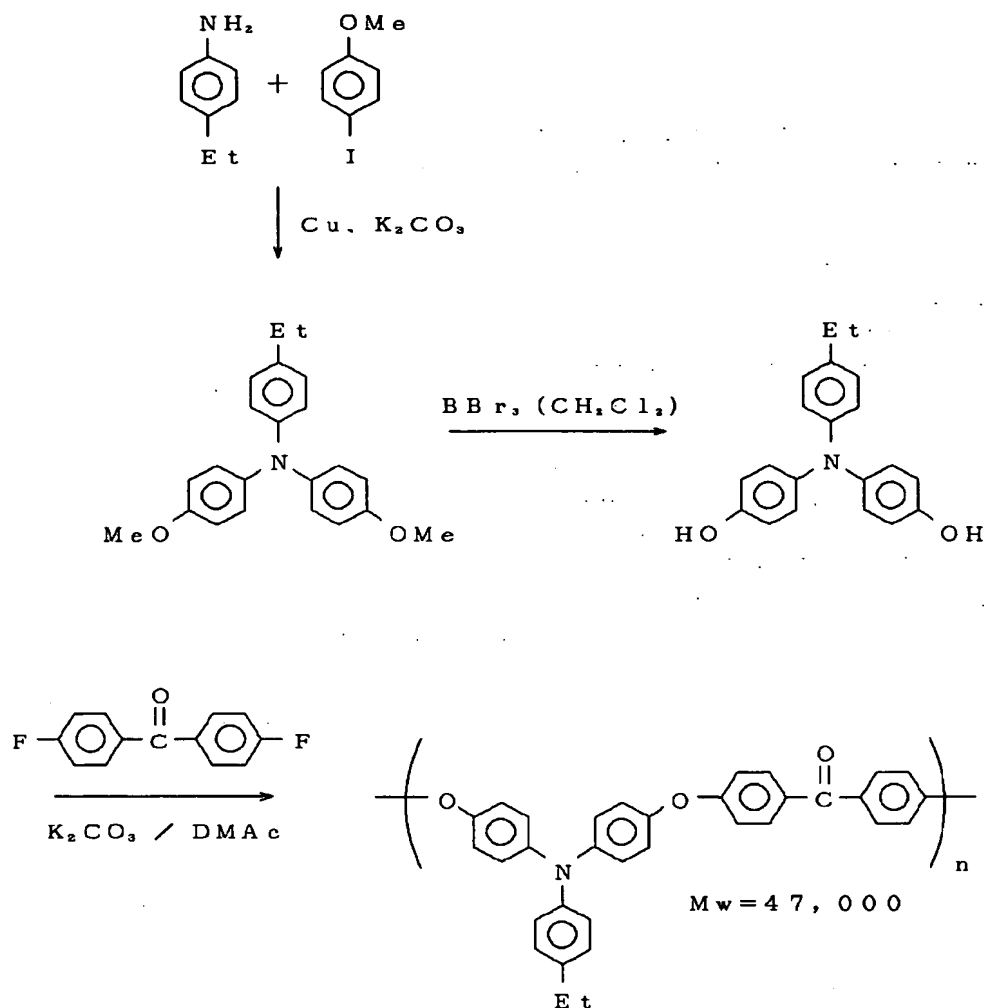
収率;76.1%、純度;99.7%、融点;161.3~161.7℃、元素分析: $C_{20}H_{19}O_2N$;理論値=C;78.66, H;6.27, N;4.59、測定値C=78.77, H;6.31, N;4.43

【0027】その2:ホール輸送性ポリマーの[TPA含有ポリエーテルケトン(TPAPEK)]の合成
0.20g(0.67mmol)のTPA-4、0.14g(0.66mmol)の4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、0.55gの炭酸カリウムを13.3ml DMAcに加え窒素雰囲気下、140℃で24時間撹拌した。室温まで放冷後、酢酸により溶液を中和し、炭酸カリウムを溶解した。重合停止後、メタノールに析出させ沈殿物を吸引濾過し回収した。これをクロロホルム/メタノールにより再沈殿精製を行った。

収率;89.3%、元素分析: $C_{33}H_{25}O_3N$ 、理論値=C;80.93, H;5.21, N;2.90、測定値=C;80.93, H;5.12, N;2.61

【0028】前記合成反応を反応式で示すとつぎのとおりである。

【化20】



【0029】光架橋する以前の前記トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの各種溶媒に対する溶解特性は、下記表1に示すとおりである。

【表1】

溶 剤	溶 解 性
ベンゼン	+
クロロホルム	++
ジクロロエタン	++
ジクロロメタン	++
シクロヘキサノン	++
DMAc	++
DMF	+
DMSO	—
NMP	++

++ : 可溶 DMAc : ジメチルアセトアミド
+ : 一部可溶 DMF : ジメチルホルムアミド

— : 不溶 DMSO : ジメチルスルホキシド
NMP : N-メチルピロリドン

【0030】紫外線照射による架橋はセン特殊光源(株)製 100W高圧水銀ランプ電源HB-100-A型式を用いた。スピンコートにより形成されたガラス基板上の300Åの光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンフィルムに大気中で照射時間を変えながら紫外線照射を行った。トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンフィルムは紫外線照射後、溶解性を測定するためにジクロロエタンに浸した。更に、表面形状測定装置(DEKTA3 ST)を用いて膜厚の損失を測定した。また、イオン化ポテンシャル(Ip)の測定は紫外線照射後、大気中光電子分析より測定した。

【0031】図1は、つぎのようにして測定した結果をグラフ化したものである。すなわち、ITOを被覆したガラス基板上に実施例1で得られた光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンを約300Åの厚みにスピンコートし、乾燥して得られた素材のほぼ中央に線を引き、その線の個所までの半分をジクロロエタン溶媒

に34秒浸漬した後、これを引き上げて乾燥し、試料1を得、この試料1の表面形状を調べた。DEKTAK 3

STという表面形状測定装置の探針を試料の浸漬面にあて、順次非浸漬面の方向に移動することにより、探針の上下動を縦軸とし、探針の移動距離を横軸としてグラフを作成した。図1において厚さが0の点は、未架橋のトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンとITO被覆ガラス基板の境界を示す。距離が400 μ mあたりまではジクロロエタン溶媒に浸漬されたことにより未架橋のトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンが溶解して、この層がなくなっていることを示している。距離が400 μ mを過ぎたあたりから溶媒に浸漬されていない部分であり、未架橋のトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンが全く溶解していないことを示している。

【0032】図2は、つぎのようにして測定した結果をグラフ化したものである。すなわち、図1の測定を行った試料1に紫外線を210秒間照射した後、この全体をジクロロエタン溶媒に34秒浸漬して引き上げ、乾燥し、試料2とした。この試料2を前記試料1の場合と同様にしてその表面形状を測定し、その結果を図2に示す。試料1において溶媒に浸漬されない部分であるため、溶解しないで残存していた未架橋のトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの層は、210秒間の紫外線照射により相当程度架橋反応が進行しているため、試料2においては溶媒に浸漬しても、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの層は300Åあった厚みが180~200Å程度に減少はしたものの充分な厚みで残存していることが分る。

【0033】光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンフィルムの不溶化の過程を図3に示す。図3によれば照射時間が長くなるにつれてポリマーの架橋反応が進行し、膜が溶解しなくなるため、溶解しないで残存する膜厚が厚くなり、390秒照射後には膜が完全に不溶化していることがわかる。

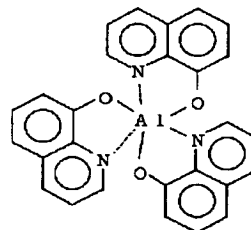
【0034】つぎに、光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンフィルムへの照射時間を5、6、7、10、30分と変えた時のイオン化ポテンシャル(I_p)の経時変化を図4に示す。例えば、紫外線照射7分後のI_pが未照射のと比較して、5.55eVから5.70eVへと上昇しており、照射によりI_pが照射開始10分までは上昇したがそれ以降は変化を示さなかった。これは光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンが紫外線照射により架橋反応ばかりではなく、トリフェニルアミン部位が光分解あるいは光酸化を起こしている可能性を示唆している。この結果から電子輸送性部位が変質しない範囲内で完全な光架橋が充分実現できることが分る。

【0035】光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンフィルムは紫外線未照射の場合と、7分間紫外線照射した場合の紫外線吸収スペクトル、蛍光スペク

トルを図5、図6に示す。図5および図6において、aはITO被覆ガラス基板上にスピンコートされた未架橋のトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン層に紫外線を照射しない段階のUVスペクトル図(図5)および蛍光スペクトル図(図6)であり、bは前記試料に420秒間紫外線照射をほどこしたもののUVスペクトル図および蛍光スペクトル図である。図5によれば、曲線bは曲線aに対して300nm付近の吸収が減少しているが、これは紫外線照射のため①トリフェニルアミン部位の光分解、②架橋によるカルボニル基の消失、の二通りが考えられる。また、図6によれば、紫外線照射後、最大蛍光波長が70nm程度短波長側にシフトしている。したがって、紫外線照射前ではトリフェニルアミン部位とベンゾフェノンがエキシプレックスを形成して長波長側にあるが、架橋することによりエキシプレックスの形成がおさえられ、架橋ポリマーのピークは短波長側に移動することが分った。

【0036】実施例2

図7にしたがって本発明の有機EL素子を作った。すなわち、ガラス基板上に、シート抵抗15 Ω /□のITO(インジウム-チン-オキサイド)をコートすることによりITO被覆ガラス基板を得た。このITO被覆ガラス基板上に光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン膜をジクロロエタン溶液からスピンコート法により200Åあるいは300Åに成膜し、架橋のものと未架橋のものを作製した。その上に発光層となる下記式【化21】



で示されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体(Alq)を 2×10^{-3} Torr下で3Å/sの速度で真空蒸着(700Å)した。さらに 8×10^{-6} Torr下でMgとAgを10:1の割合で200Å共蒸着し、陰極とし、さらにその上にAgの保護膜を1000Å蒸着した。

【0037】このようにして得られた二層型有機EL素子において、ITOを陽極、MgAg/Agを陰極とし直流電圧を印加するとAlqからの緑色発光が得られた。これらの素子の輝度-電圧特性を図8に、電流密度-電圧特性を図9に示した。図8および図9において、白丸印はITO被覆ガラス基板(以下、ITOと略す)/トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン(以下TPA-PEKと略す)(厚さ200Å)/トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体(以下Alq

と略す) (厚さ700Å) / MgAg / Agよりなる有機EL素子であり、白三角印はITO / TPA-PEK (厚さ300Å) / Alq (厚さ700Å) / MgAg / Agよりなる有機EL素子であり、黒丸印はITO / 架橋TPA-PEK (厚さ200Å) / Alq (厚さ700Å) / MgAg / Agよりなる有機EL素子であり、黒三角印はITO / 架橋TPA-PEK (厚さ300Å) / Alq (厚さ700Å) / MgAg / Agよりなる有機EL素子である。なお、前記TPA-PEKを架橋させるためには紫外線を照射したものであり、その照射時間は、厚さ200Åのものについては180秒、厚さ300Åのものについては210秒とした。この結果、ポリマー層が同一の厚みのもの同士、すなわち白丸と黒丸、白三角と黒三角のデータを較べると黒の方が電流密度が低い、すなわち、未架橋のトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンより、架橋したトリフェニルアミン含有ポリエーテルケトンの方が同一の駆動電圧においては電流密度が低いことがわかる。200Åのホール輸送層を有する素子においては、最高輝度は未架橋の場合14Vで4500cd/m²、架橋の場合16Vで2000cd/m²であった。これは図9に示すように、電流密度が減少したためであり、これは架橋したポリマーのイオン化ポテンシャルが上昇し、ホール注入障壁が高くなり、ITO電極からのホール注入効率が減少したためである。同様の傾向が300Åのホール輸送層を有する素子においても見られ、200Åよりも駆動電圧が高くなったのは、素子のトータル膜圧が厚くなったため、同電圧における電界強度が低下したためであると考えられる。この結果、本発明のポリマーは、光架橋前も光架橋後も正孔輸送層として機能することが確認された。また、Alqのみを有するITO / Alq / MgAg素子では、約200cd/m²程度の低輝度しか得られないが、架橋TPA-PEKとAlqを積層させることにより輝度は10倍向上し、2000cd/m²の発光が得られ、有機EL素子のホール輸送層として応用で

きることを確認した。

【0038】

【効果】

(1) 本発明により、新規な光架橋性ポリマーを提供することができた。

(2) 本発明のポリマーは光架橋前でも、光架橋後でも電子輸送性層として機能することができる。

(3) 本発明のポリマーは、有機EL素子の電子輸送層として有効に機能する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た試料1 (未架橋TPA-PEK) の表面形状を示す。

【図2】実施例1で得た試料2 (架橋TPA-PEK) の表面形状を示す。

【図3】光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン (TPA-PEK) フィルムの不溶化の過程を示すグラフである。

【図4】光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン (TPA-PEK) フィルムのイオン化ポテンシャル (Ip) の経時変化を示すグラフである。

【図5】光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン (TPA-PEK) フィルムの紫外線未照射物 (未架橋物) の紫外線スペクトルをaに、その紫外線照射物 (架橋物) の紫外線スペクトルをbに、それぞれ示す。

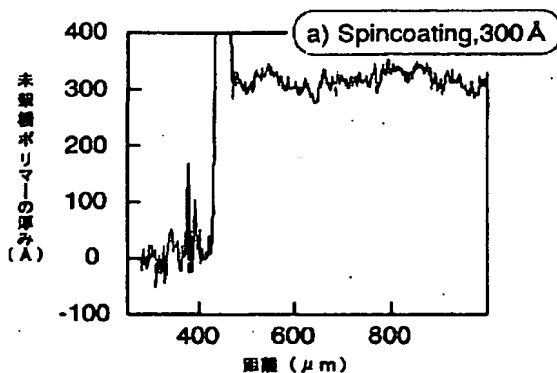
【図6】光架橋性トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン (TPA-PEK) フィルムの紫外線未照射物 (未架橋物) の蛍光スペクトルをaに、その紫外線照射物 (架橋物) の蛍光スペクトルをbに、それぞれ示す。

【図7】実施例2の有機EL素子の積層構造を示す。

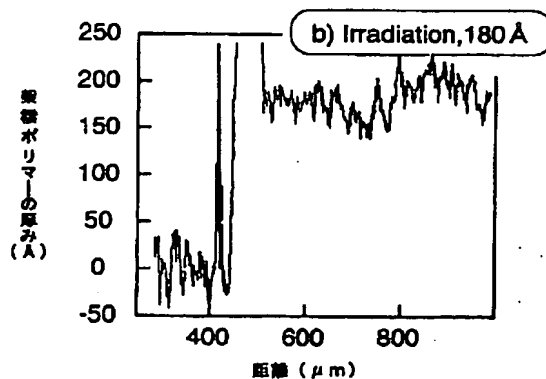
【図8】実施例2の有機EL素子の輝度・電圧特性を示すグラフである。

【図9】実施例2の有機EL素子の電流密度・電圧特性を示すグラフである。

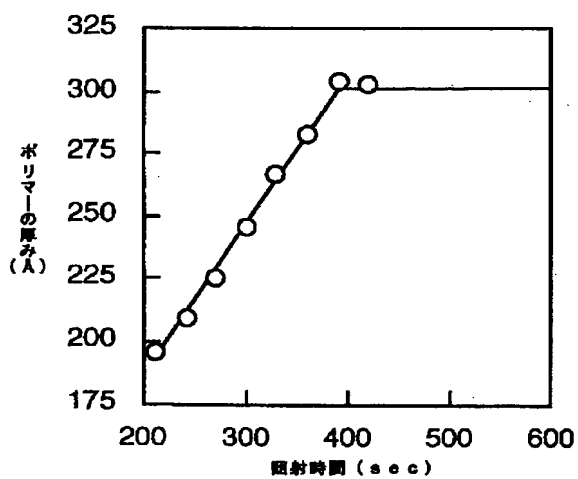
【図1】



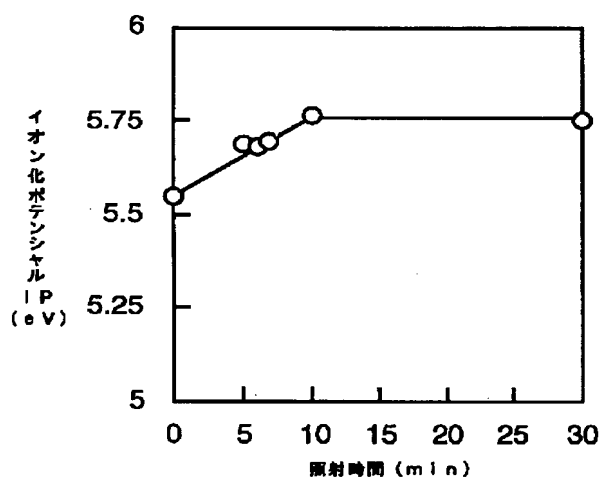
【図2】



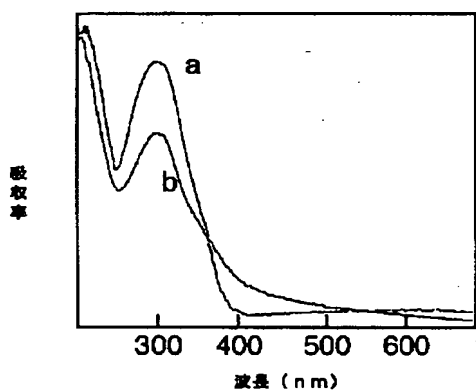
【図3】



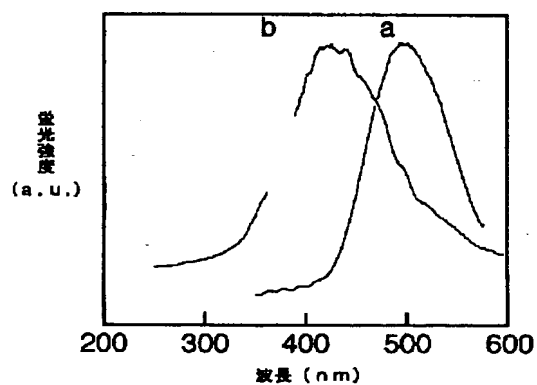
【図4】



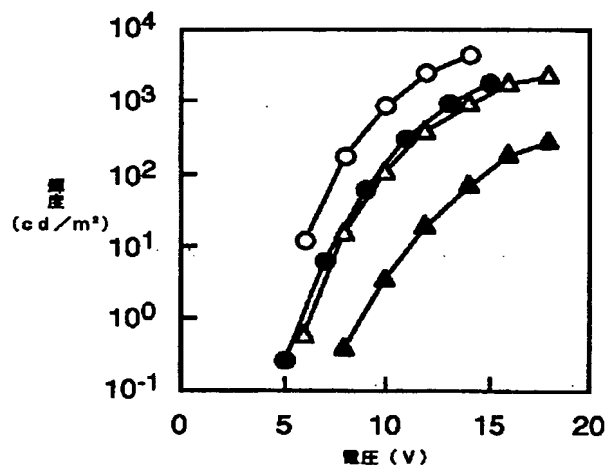
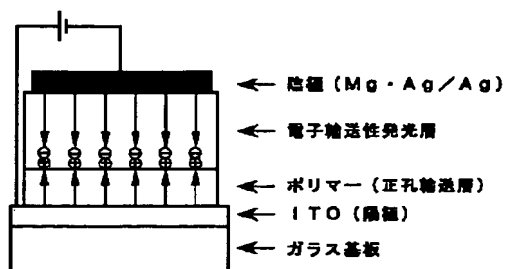
【図5】



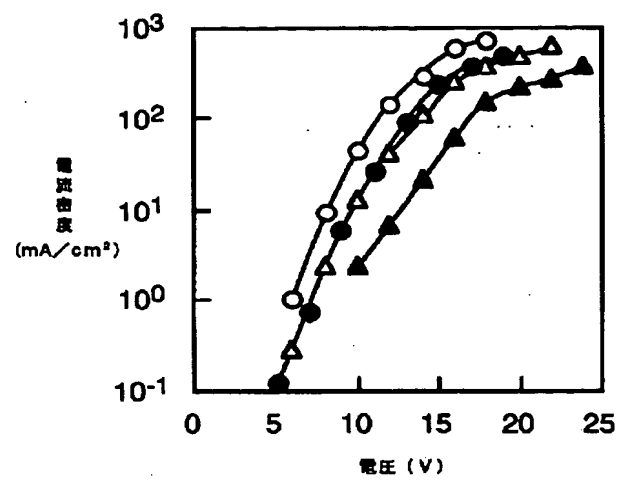
【図7】



【図8】



【图9】



THIS PAGE BLANK (USPTO)